

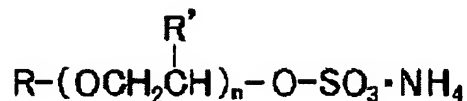
**ADHESIVE COMPOSITION SHOWING EXCELLENT ADHESION AGAINST WET SURFACE**

**Patent number:** JP2001011422  
**Publication date:** 2001-01-16  
**Inventor:** MATSUURA NOBUTERU; HORII KYUICHI; KITAZAWA  
HIDEHIRO; ITO HIDEJI  
**Applicant:** KONISHI CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** C09J183/04; C09J183/00; (IPC1-7): C09J183/04  
- **European:**  
**Application number:** JP19990185890 19990630  
**Priority number(s):** JP19990185890 19990630

Report a data error here

**Abstract of JP2001011422**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an adhesive composition which exerts an excellent applicability to wet adherend surface and improves the adhesion strength against wet adherend surfaces. **SOLUTION:** This composition contains a modified silicone resin and an anionic surfactant of the formula (wherein R is an aliphatic hydrocarbon group or a hydrocarbon group containing an aromatic group; R' is H or CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>; and n is from 4 to 20). This adhesive composition may further contain cement and/or gypsum. Preferably, from 0.5 to 20 pts.wt. anionic surfactant is mixed with 100 pts.wt. modified silicon resin. Preferably, 50 to 1,000 pts.wt. cement and/or gypsum is mixed with 100 pts.wt. modified silicon resin.



---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-11422  
(P2001-11422A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 J 183/04

識別記号

F I  
C 0 9 J 183/04

テマコード(参考)  
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-185890

(22)出願日 平成11年6月30日(1999.6.30)

(71)出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72)発明者 松浦 信輝

大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7-9 コ

ニシ株式会社大阪研究所内

(72)発明者 堀井 久一

大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7-9 コ

ニシ株式会社大阪研究所内

(74)代理人 100089152

弁理士 奥村 茂樹

最終頁に続く

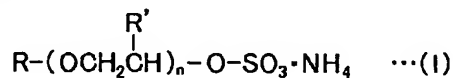
(54)【発明の名称】 湿潤面に対する接着性に優れた接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 湿潤被着面への塗布性に優れ、湿潤被着面に対する接着強さを高めうる接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 この接着剤組成物は、変成シリコーン樹脂と、一般式(Ⅰ)で表されるアニオン系界面活性剤とを含有する。

【化1】



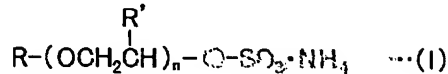
(式中、Rは脂肪族炭化水素基又は芳香族基を含む炭化水素基を表し、R'はH又はCH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を表し、nは4~20を表す。)

この接着剤組成物中には、更に、セメント及び/又は石膏を含有していても良い。変成シリコーン樹脂とアニオン系界面活性剤との配合割合は、変成シリコーン樹脂100重量部に対して、アニオン系界面活性剤0.5~20重量部であるのが好ましい。また、セメント及び/又は石膏の配合割合は、変成シリコーン樹脂100重量部に対して、50~1000重量部であるのが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 変成シリコーン樹脂と、一般式(1)で表されるアニオン系界面活性剤とを含有することを特徴とする接着剤組成物。

【化1】



(式中、Rは脂肪族炭化水素基又は芳香族基を含む炭化水素基を表し、R'はH又はCH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を表し、nは4～20を表す。)

【請求項2】 更にセメント及び／又は石膏を含有する請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項3】 変成シリコーン樹脂100重量部に対して、アニオン系界面活性剤が0.5～20重量部配合されてなる請求項1又は2記載の接着剤組成物。

【請求項4】 変成シリコーン樹脂100重量部に対して、セメント及び／又は石膏が50～1000重量部配合されてなる請求項2又は3記載の接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿潤被着面への塗布性に優れ、また湿潤被着面に対する接着強さを高めうる接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、コンクリートやモルタルの施工に関して、以下のような工法が採用されている。例えば、コンクリートやモルタルを打った後、コンクリート等の接合部(目地)に、防水や止水を目的として、接着剤を塗布することが行われている(シールド工法)。また、旧コンクリートや旧モルタル面に接着剤を塗布した後、新コンクリートや新モルタルを打ち継ぐことも行われている(コンクリート打ち継ぎ工法)。

【0003】このような工法においては、接着剤の塗布面であるコンクリート面やモルタル面の被着面が湿潤していることが多く、接着剤が塗布しにくい、或いは接着剤によって接着しても十分な接着強さが得られないという欠点があった。即ち、被着面の水分が接着剤を撥くため、接着剤を塗布しにくくなったり、或いは被着面の水分が接着を阻害するため、十分な接着強さが得られないということがあったのである。従って、目地の防水や止水が不十分になったり、或いは目地に塗布された接着剤が剥がれ易くなったり、或いは打ち継がれた新コンクリートや新モルタルが剥がれ易いということがあった。このような欠点を解決するための手段として、以下のような種々のものが提案されている。例えば、接着剤組成物中に、水分を吸収する充填剤(セメント等)を配合するという手段や、水分を乳化して接着剤組成物中に取り込んでしまうアミン塩系界面活性剤を配合するという手段が提案されている(『定期刊行物「工業材料」第31巻第

4号」第35～41頁)。また、接着剤組成物中に、水に易溶性でない有機アミン、セメント及び界面活性剤を配合するという手段も提案されている(特公昭54-27390号公報)。特公昭54-27390号公報に記載された界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイド系のノニオン界面活性剤や、脂肪族アミン塩系又はアンモニウム塩系のカチオン界面活性剤が、好適であると記載されている。

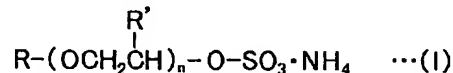
【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上のような技術状況下において、本発明者等は、湿潤被着面への接着性の向上(塗布性や接着強さの向上)を図るべく、接着剤組成物中に種々の界面活性剤等を添加配合して、研究を行っていたところ、ある特定のアニオン系界面活性剤を添加配合すれば、他の界面活性剤を添加配合した場合に比べて、湿潤被着面への接着性が格段に向上せしめられることを発見した。特に、変成シリコーン樹脂と特定のアニオン系界面活性剤との組み合わせにより、湿潤被着面への接着性が格段に向上せしめられることを発見した。本発明は、このような発見に基づいてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、変成シリコーン樹脂と、下記一般式(1)で表されるアニオン系界面活性剤とを含有することを特徴とする接着剤組成物に関するものである。

【化2】

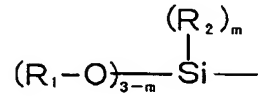


(式中、Rは脂肪族炭化水素基又は芳香族基を含む炭化水素基を表し、R'はH又はCH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を表し、nは4～20を表す。)

【0006】本発明において用いる変成シリコーン樹脂とは、下記化3で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル共重合体を言う。この変成シリコーン樹脂は、硬化した接着剤組成物に可撓性を与えるためのものである。硬化した接着剤組成物に可撓性があると、各種衝撃による剥離を防止することができ、例えば、コンクリートの目地に適用した場合、目地(コンクリートの接合部)の寸法が変動したときでも、よく追随させることができ、その剥離を防止することができるのである。また、旧コンクリート等と新コンクリート等を打ち継いだ場合においても、各種衝撃により、旧コンクリート等と新コンクリート等との間に剪断力が作用したとき、その剪断力を接着剤組成物の可撓性によって、よく吸収でき、新コンクリート等の剥離を防止しうるのである。なお、末端以外の骨格部分は、エーテル結合を有するものであれば、任意のものが採用しうるが、一般的にはポリオキシアルキレンエーテルやアクリルポリマー

を含むポリオキシアルキレンエーテルが採用される。

【化3】



(式中、 $R_1$ は炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R_2$ は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $m$ は0～2の整数である。)

このような変成シリコーン樹脂の具体例としては、ポリ(メチルジメトキシシリルエーテル)等が例示され、変成シリコーン樹脂として一般的に市販されているものであれば、どのようなものでも使用することができる。例えば、鐘淵化学工業社製の商品名MSポリマー203、MSポリマー303、サイリルSAT30、サイリルSAT200、サイリルSAT350、サイリルMA430、サイリルMA440、サイリルMA447、サイリルMA450等が挙げられる。なお、変成シリコーン樹脂は、一種類のみ使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよいことは、言うまでもない。

【0007】本発明に係る接着剤組成物の主体は、前記した変成シリコーン樹脂単独であっても良いし、更に変成シリコーン樹脂とエポキシ樹脂とを併用しても良い。エポキシ樹脂を併用すると、硬化した接着剤組成物に、適度な可撓性と適度な硬度を付与しうるため、好ましいものである。この際用いるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェニール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS等とエピクロロヒドリンを反応させて得られるビスフェニール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等や、これらに水添化あるいは臭素化したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントインなどをエポキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂等があげられるが、硬化して良好な被着性を示すものであれば、これらに限定されるものではない。

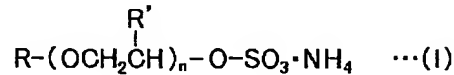
【0008】エポキシ樹脂を併用する場合、変成シリコーン樹脂とエポキシ樹脂との重量割合は、以下のとおりであるのが好ましい。即ち、変成シリコーン樹脂100重量部に対して、エポキシ樹脂を10～200重量部配合するのが好ましく、特に20～100重量部配合するのがより好ましく、更に35～100重量部配合するのが最も好ましい。変成シリコーン樹脂100重量部に対するエポキシ樹脂の重量割合が10重量部未満であると、硬化した接着剤組成物に適度な硬度を付与しにくくなる傾向が生じる。また、変成シリコーン樹脂100重

量部に対するエポキシ樹脂の重量割合が200重量部を超えると、硬化後の接着剤組成物が硬くなりすぎる傾向が生じる。

【0009】本発明に係る接着剤組成物中には、変成シリコーン樹脂の硬化触媒が添加配合されることは、言うまでもない。変成シリコーン樹脂の硬化触媒としては、従来公知のものを使用でき、例えば、オクチル酸錫、ステアリン酸錫、ナフテン酸鉄、オクチル酸鉛などの金属有機カルボン酸塩、ジ-n-ブチル錫-ジラウレート、ジ-n-ブチル錫-ジラウレート、ジ-n-ブチル錫-ジフタレートなどの有機錫、アルキルチタン酸塩等を単独でもしくは混合して使用できる。また、エポキシ樹脂が併用される場合には、エポキシ樹脂の硬化剤(硬化触媒)が添加配合されることは、言うまでもない。エポキシ樹脂の硬化剤としても、従来公知のものを使用でき、脂肪族ポリアミン類、脂環式ポリアミン類、ノルボルナンジアミン-エポキシアダクト体(特開平8-253556号公報)、マンニヒ塩基化合物と脂肪族ポリエーテルジアミンとの混合物(特開平10-339040号公報)、親水性ケチミン或いは疎水性ケチミン等を使用することができる。

【0010】本発明において特徴的なことは、接着剤組成物中に下記一般式(I)で表されるアニオン系界面活性剤が添加配合されていることである。

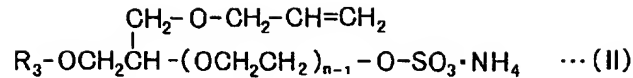
【化4】



(式中、 $R$ は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を含む炭化水素基を表し、 $R'$ はH又は $CH_2=O-CH_2-CH=CH_2$ を表し、 $n$ は4～20を表す。)

一般式(I)の $R$ は、一般的に、アルキル基やアルケニル基等の脂肪族炭化水素基、又はアルキルフェニル基やアルケニルフェニル基等の芳香族基を含む炭化水素基が用いられる。そして、いずれの場合も、炭化水素基の炭素数は、12～22程度であるのが好ましい。このようなアニオン系界面活性剤は、一般に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩(アルキルエトキシレート硫酸アンモニウム塩)、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム塩(アルケニルエトキシレート硫酸アンモニウム塩)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩(アルキルフェノールエトキシレート硫酸アンモニウム塩)、ポリオキシエチレンアルケニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩(アルケニルフェノールエトキシレート硫酸アンモニウム塩)等と命名されるものである。本発明において特に好ましいのは、ノニルフェノールエトキシレート硫酸アンモニウム塩又は下記構造式(II)で表されるノニルフェノールビニル基含有エトキシレート硫酸アンモニウム塩である。

【化5】



(式中、R<sub>3</sub>はノニルフェニル基を表し、nは4～20を表す。)

【0011】このアニオン系界面活性剤の第一の特徴は、陰イオン性(アニオン性)であるということである。従来使用されていたカチオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤に比べて、本発明で用いるアニオン系界面活性剤は、湿潤被着面への接着性が格段に向上するのである。第二の特徴は、エチレンオキサイドが4～20モル付加されているということである。エチレンオキサイドの付加モル数が4モル未満であったり、20モルを超えると、湿潤被着面への接着性が格段に向上するとは言えなくなる。第三の特徴は、塩形成のイオンがアンモニウムであるということである。塩形成のイオンがアンモニウム外の、ナトリウム等であると、湿潤被着面への接着性が格段に向上するとは言えなくなる。

【0012】このようなアニオン系界面活性剤の配合量は、特に限定されるものではないが、変成シリコーン樹脂100重量部に対して、0.5～20重量部であるのが好ましい。アニオン系界面活性剤の配合量が0.5重量部未満になると、湿潤被着面への塗布性や接着強さが低下する傾向が生じる。また、この配合量が20重量部を超えると、湿潤被着面への接着強さが低下する傾向が生じる。

【0013】本発明に係る接着剤組成物は、基本的には、変成シリコーン樹脂(必要により、エポキシ樹脂を併用)と、一般式(I)で表されるアニオン系界面活性剤とを含有するものであるが、更に、セメント及び/又は石膏が含有されていても良い。これらは、湿潤被着面の水分を吸収し、接着阻害の因子である水分を接着剤組成物中に取り込むものであり、湿潤被着面への接着強さをより向上させるものである。セメント及び/又は石膏の配合量も、特に限定されるものではないが、変成シリコーン樹脂100重量部に対して、50～1000重量部であるのが好ましい。セメント及び/又は石膏の配合量が50重量部未満になると、湿潤被着面への接着強さが低下する傾向が生じる。また、この配合量が1000重量部を超えると、接着剤組成物の粘度が高くなりすぎて、作業性が悪くなる傾向が生じる。また、セメントや石膏の近縁物質である、生石灰、石灰、酸化カルシウムも同様に用いることができる。なお、セメントとしては、従来公知のものであればどのようなものでも使用しうるが、特に、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント等を用いるのが好ましい。また、石膏としても、従来公知のものであればどのようなものでも使用しうるが、特に、無水石膏や半水石膏等を用いる

のが好ましい。

【0014】本発明に係る接着剤組成物中には、従来公知の任意の他成分が含有されていても良い。例えば、重質炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、珪砂、シリカ等の充填剤、酸化チタン、カーボンブラック、染料等の顔料、アルコール類、ケトン類、芳香族炭化水素等の有機溶剤、モノ或いはジ或いはトリエポキシ化合物等の反応性希釈剤、シランカップリング剤、顔料分散剤、消泡剤、チタンカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤が配合されていても良い。また、本発明に係る接着剤組成物は、1液湿気硬化型接着剤組成物として、当初から硬化触媒を添加配合させておいても良いし、樹脂と硬化触媒とを分離し、A剤とB剤とからなる2液硬化型接着剤組成物として、使用前に、A剤とB剤とを混合して用いても良い。2液硬化型接着剤組成物とする場合、本発明に用いる特定のアニオン系界面活性剤は、A剤又はB剤のいずれに配合されていても良い。

【0015】本発明に係る接着剤組成物を1液湿気硬化型接着剤組成物とする場合、従来公知の方法で製造すれば良い。一例を挙げれば、以下のとおりである。攪拌機、コンデンサー、加熱装置、減圧脱水装置、窒素気流装置を備えた密閉式加工釜を用い、釜中に変成シリコーン樹脂(エポキシ樹脂を併用するときは、エポキシ樹脂も)及びアニオン系界面活性剤を仕込む。窒素気流装置を用い、窒素還流下で、所望により改質剤或いは添加剤を配合し、均質混合する。この後、最終的に変成シリコーン樹脂用硬化触媒(エポキシ樹脂を併用したときは、エポキシ樹脂用硬化剤)を配合し、均質混合して、1液湿気硬化型接着剤組成物を得る。そして、窒素置換を施した密閉容器に、この1液湿気硬化型接着剤組成物を収納すれば、最終製品となる。なお、改質剤或いは添加剤に水分が含まれている場合には、貯蔵中に硬化しやすくなり貯蔵安定性が低下するので、改質剤或いは添加剤の水分を脱水除去しておくのが好ましい。水分の脱水は、改質剤或いは添加剤を配合する前に行っても良いし、変成シリコーン樹脂にこれらを配合した後に、加熱や減圧等の手段で脱水しても良い。また、本発明に係る接着剤組成物を2液硬化型接着剤組成物とする場合は、変成シリコーン樹脂と、その硬化触媒とを別々の容器に収納すれば良いだけである。この場合は、変成シリコーン樹脂が貯蔵中に硬化する恐れはないから、改質剤や添加剤等の脱水は不要となる。アニオン系界面活性剤等の他の成分は、変成シリコーン樹脂側に添加混合しておいても良いし、硬化触媒側に添加混合しておいても良い。

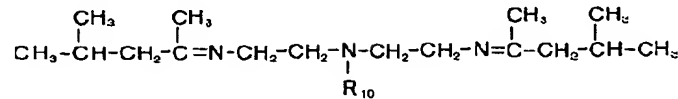
【0016】以下、実施例に基づいて本発明を説明する

が、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明は、特定のアニオン系界面活性剤が添加配合されてなる接着剤組成物を用いれば、湿润被着面への接着性が格段に向上するとの発見に基づくものとして、解釈されるべきである。

#### 【0017】

##### 【実施例】実施例1

変成シリコン樹脂1（鐘淵化学工業製、商品名MSポリマー203）50重量部、変成シリコン樹脂2（鐘淵化学工業製、商品名MSポリマー303）50重量部、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製、商品名エピコート828）35重量部、重質炭酸カルシウム（日東粉化製、商品名NS400）100重量部、表面処理炭酸カルシウム（白石カルシウム製、商品名白艶華CC）50重量部、アニオン系界面活性剤（第一工業製薬製、商品名ハイテノールN-08、ノニルフェノールエトキ



（式中、R<sub>10</sub>はスチレンオキシド基である。）

#### 【0018】実施例2～5

アニオン系界面活性剤の配合量を、各々、2.5重量部、10重量部、20重量部、30重量部とした他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

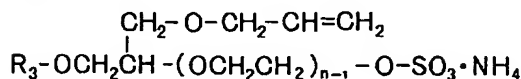
#### 【0019】実施例6

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド4モル付加）硫酸アンモニウム塩（第一工業製薬製、商品名ハイテノールN-07）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0020】実施例7

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、下記化7で表されるノニルフェノールビニル基含有エトキシレート（エチレンオキシド10モル付加）硫酸アンモニウム塩（旭電化工業製、商品名アデカリアソープSE-10N）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【化7】



（式中、R<sub>3</sub>はノニルフェニル基を表し、nは11を表す。）

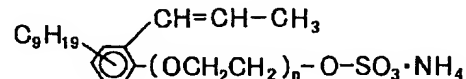
#### 【0021】実施例8

シレート（エチレンオキシド6モル付加）硫酸アンモニウム塩]5重量部を、100℃で15トール及び2時間の条件で減圧加熱し、均一になるまで攪拌混合する。均一になれば室温まで冷却し、そこへエポキシ樹脂用硬化剤としてケチミン（2, 4, 12, 14-テトラメチル-5, 8, 11-トリアザ-4, 11-ペンタデカン1モルと、スチレンオキシド1モルを150℃×1時間加熱反応させて得られたもの。その構造式は化6のとおり。）10重量部、ビニルシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名KBM1003）5重量部、エポキシシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名KBM403）2重量部及び変成シリコン樹脂用硬化触媒としてジブチル錫化合物（三共有機合成製、商品名スタン918）2重量部を加え、減圧攪拌して1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。〔ケチミン〕

#### 【化6】

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、下記化8で表されるアリル基含有ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド10モル付加）硫酸アンモニウム塩（第一工業製薬製、商品名アクアロンHS-10）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【化8】



（式中、nは10である。）

#### 【0022】比較例1

アニオン系界面活性剤を用いない他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0023】比較例2

アニオン系界面活性剤に代えて、ノニオン系界面活性剤〔旭電化工業製、商品名アデカNP650、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド5モル付加）〕を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0024】比較例3

アニオン系界面活性剤に代えて、カチオン系界面活性剤（花王製、サニゾールC）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0025】比較例4

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、ノニルフェノール

ルエトキシレート（エチレンオキサイド21モル付加）硫酸アンモニウム塩（第一工業製薬製、商品名ハイテノールN-17）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0026】実施例9

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、3核体フェノールエトキシレート（エチレンオキサイド4モル付加）硫酸アンモニウム塩（第一工業製薬製、商品名ハイテノールNF-13）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0027】実施例10

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、オレイルアルコールエトキシレート（エチレンオキサイド18モル付加）硫酸アンモニウム塩（第一工業製薬製、商品名ハイテノール18E）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0028】比較例5

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド9モル付加）硫酸ソーダ塩（第一工業製薬製、商品名ハイテノールN-093）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。なお、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド9モル付加）硫酸ソーダ塩は水溶液で提供されるものであるため、固形分で5重量部となるよう、水溶液として16.3重量部配合した。

#### 【0029】比較例6

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、ドデシルベンゼン硫酸ソーダ塩（第一工業製薬製、商品名ネオゲンSC）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。なお、ドデシルベンゼン硫酸ソーダ塩は水溶液で提供されるものであるため、固形分で5重量部となるよう、水溶液として7.9重量部配合した。

#### 【0030】比較例7

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、アルキルベンゼン硫酸ソーダ塩（第一工業製薬製、商品名ネオゲンR-K）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。なお、アルキルベンゼン硫酸ソーダ塩は水溶液で提供されるものであるため、固形分

で5重量部となるよう、水溶液として8.3重量部配合した。

#### 【0031】比較例8

実施例1で使用したアニオン系界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩に代えて、高級アルコール硫酸ソーダ塩（第一工業製薬製、商品名モノゲンY500）を用いる他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0032】実施例11

変成シリコーン樹脂3（鐘淵化学工業製、商品名サイリルMA440）100重量部、重質炭酸カルシウム（日東粉化製、商品名NS400）60重量部、表面処理炭酸カルシウム（白石カルシウム製、商品名白艶華CC）60重量部、アニオン系界面活性剤〔第一工業製薬製、商品名ハイテノールN-08、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩〕5重量部を、100℃で15トール及び2時間の条件で減圧・加熱し、均一になるまで攪拌混合する。均一になれば室温まで冷却し、そこへアミノシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名KBM603）5重量部、エポキシシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名KBM403）1重量部及び変成シリコーン樹脂用硬化触媒としてジブチル錫化合物（三共有機合成製、商品名SCAT-1）2重量部を加え、減圧攪拌して1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0033】比較例9

アニオン系界面活性剤を用いない他は、実施例11と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

#### 【0034】実施例12

エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ製、商品名エビコート828）60重量部、重質炭酸カルシウム（日東粉化製、商品名NS400）100重量部、表面処理炭酸カルシウム（白石カルシウム製、商品名白艶華CC）40重量部、エポキシシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名KBM403）1重量部及び変成シリコーン樹脂用硬化触媒としてジブチル錫化合物（三共有機合成製、商品名スタン918）2重量部を加え、均一に混合して、2液硬化型接着剤組成物のA剤を得た。変成シリコーン樹脂4（鐘淵化学工業製、商品名サイリルSAT30）100重量部、表面処理炭酸カルシウム（白石カルシウム製、商品名白艶華CC）90重量部、アミノシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名KBM603）3重量部、ビニルシランカップリング剤（信越化学工業製、商品名KBM1003）5重量部、エポキシ樹脂用硬化剤として3級アミン（エアプロダクツ製、商品名アンカーK54）5重量部及びアニオン系界面活性剤〔第一工業製薬製、商品名ハイテノールN-08、ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキサイド6モル付加）硫酸アンモニウム塩〕5重量部を加え、均一

に混合して、2液硬化型接着剤組成物のB剤を得た。そして、A剤とB剤とをキットにして、2液硬化型接着剤組成物を得た。なお、この2液硬化型接着剤組成物は、使用する際に、A剤とB剤とを等重量部混合して、用いるものである。

【0035】比較例10

B剤にアニオン界面活性剤を加えない他は、実施例12と同様にして、A剤とB剤とからなる2液硬化型接着剤組成物を得た。

【0036】実施例13

重質炭酸カルシウムを使用しないこと、普通ポルトランドセメント100重量部を加えたことの他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

【0037】実施例14

重質炭酸カルシウムを使用しないこと、普通ポルトランドセメント300重量部を加えたことの他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

【0038】実施例15

重質炭酸カルシウムを使用しないこと、普通ポルトランドセメント500重量部を加えたことの他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

【0039】実施例16

重質炭酸カルシウムを使用しないこと、無水石膏200重量部を加えたことの他は、実施例1と同様にして、1液湿気硬化型接着剤組成物を得た。

【0040】実施例1～16及び比較例1～10に係る接着剤組成物(2液硬化型接着剤組成物の場合は、A剤とB剤とを混合したもの)を用いて、以下の試験を行った。そして、その結果を表1～5に示した。

〔湿潤被着面への塗布性(なじみ)〕水中に1日以上浸漬させたモルタル板(70mm×70mm×20mm)を取り出し、表面の水を濡れタオルでぬぐって、直ちに接着剤組成物をスパチュラで擦り付けた。この際、次の三段階で塗布性を評価した。

○・・・2～3回擦りつけてなじむ(塗れる)もの

△・・・4～10回擦りつけてなじむもの

×・・・何回擦ってもなじまないもの

〔湿潤被着面に対する接着強さ〕上記のようにしてモルタルに接着剤組成物を塗布し、その上にフレキ板(40mm×40mm×8mm)を張り付ける。この際、接着剤組成物層を1mmの厚さとするために直径1mmの鉛玉をスペーサーとして4個程度置いておく。また、モルタルとフレキ板とが接着されている面積は、16cm<sup>2</sup>とした。そして、モルタルの厚さ(高さ)の半分を水没させる様なプラスチック製バットに入れ、フレキ板を貼り付けた反対面を水没させる。そして、プラスチック製バットの上面を、ポリエチレン製フィルムで覆い、23℃多湿条件下で7日間養生する。養生4日から6日の間に、図1に示したような鉄片を、フレキ板の非接着面(モルタルを貼り付けた面の反対面)にエポキシ樹脂製接着剤などで接着しておく。7日間の養生の後、引張試験機を用いて、図1に示したような2種類の鉄製のジグを各々のチャックで把持して、接着面に対して垂直方向に引張速度3mm/minで引っ張って、接着強さを測定した。

【0041】

【表1】



	実 施 例								比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
変成シリコーン樹脂1 変成シリコーン樹脂2 エポキシ樹脂 重質炭酸カルシウム 表面処理炭酸カルシウム ケチミン ビニルシランカップリング剤 エポキシシランカップリング剤 触媒									50 50 35 100 50 10 5 2 2			
ノニオン系界面活性剤										5		
カチオン系界面活性剤											5	
アニオン系界面活性剤 <sup>1)</sup>	5	2.5	10	20	30							
アニオン系界面活性剤 <sup>4)</sup>						5						
アニオン系界面活性剤 <sup>1)</sup>							5					
アニオン系界面活性剤 <sup>4)</sup>								5				
アニオン系界面活性剤 <sup>1)</sup>												5
湿潤被着面への塗布性 (なじみ)	○	○	○	○	○	△ ~○	○	○	×	×	○	△
湿潤被着面に対する接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.1	7.1	8.0	5.8	3.4	6.6	9.5	10.0	1.3	2.8	2.0	3.3
引張試験の際の破壊の箇所	CS	CS	CS	CS	A	CS	CS	CS	A	A	A	A

表1 中、各項目は以下のとおりである。

- 1) アニオン界面活性剤<sup>1)</sup>・・・ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド6 モル付加）硫酸アンモニウム塩
- 2) アニオン界面活性剤<sup>2)</sup>・・・ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド4 モル付加）硫酸アンモニウム塩
- 3) アニオン界面活性剤<sup>3)</sup>・・・ノニルフェノールビニル基含有エトキシレート（エチレンオキシド10 モル付加）硫酸アンモニウム塩
- 4) アニオン界面活性剤<sup>4)</sup>・・・アリル基含有ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド10 モル

付加）硫酸アンモニウム塩

5) アニオン界面活性剤<sup>5)</sup>・・・ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド21 モル付加）硫酸アンモニウム塩

6) 引張試験の際の破壊の箇所中、CS は表層凝集破壊のことを意味し、接着剤面と被着面の界面近傍における接着剤層で破壊したことを意味している。A は界面破壊のことを意味し、接着剤面と被着面の界面で破壊したことを意味している。

【0042】

【表2】

	実施例		比較例			
	9	10	5	6	7	8
変成シリコン樹脂 1 変成シリコン樹脂 2 エポキシ樹脂 重質炭酸カルシウム 表面処理炭酸カルシウム ケチミン ビニルシランカップリング剤 エポキシシランカップリング剤 錫触媒		50 50 35 100 50 10 5 2 2				
アニオン系界面活性剤 <sup>11)</sup>	5					
アニオン系界面活性剤 <sup>11)</sup>		5				
アニオン系界面活性剤 <sup>11)</sup>			5			
アニオン系界面活性剤 <sup>11)</sup>				5		
アニオン系界面活性剤 <sup>14)</sup>					5	
アニオン系界面活性剤 <sup>13)</sup>						5
湿潤被着面への塗布性 (なじみ)	△	△ ○	△ ○	○	○	○
湿潤被着面に対する接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.0	6.3	1.6	1.9	1.8	1.3
引張試験の際の破壊の箇所	A	A	A	A	A	A

表2中、各項目は以下のとおりである。なお、表2の「引張試験の際の破壊の箇所」中、Aの意味は、前記のとおりである。

10) アニオン界面活性剤<sup>10)</sup>・・・核体フェノールエトキシレート（エチレンオキシド4モル付加）硫酸アンモニウム塩

11) アニオン界面活性剤<sup>11)</sup>・・・オレイルアルコールエトキシレート（エチレンオキシド18モル付加）硫酸アンモニウム塩

12) アニオン界面活性剤<sup>12)</sup>・・・ノニルフェノール

エトキシレート（エチレンオキシド9モル付加）硫酸ソーダ塩

13) アニオン界面活性剤<sup>13)</sup>・・・ドデシルベンゼン硫酸ソーダ塩

14) アニオン界面活性剤<sup>14)</sup>・・・アルキルベンゼン硫酸ソーダ塩

15) アニオン界面活性剤<sup>15)</sup>・・・高級アルコール硫酸ソーダ塩

【0043】

【表3】

	実施例 11	比較例 9
変成シリコン樹脂 3 重質炭酸カルシウム 表面処理炭酸カルシウム アミノシランカップリング剤 エポキシシランカップリング剤 錫触媒	100 60 60 5 1 2	
アニオン系界面活性剤 <sup>11)</sup>	5	
湿潤被着面への塗布性 (なじみ)	○	×
湿潤被着面に対する接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	8.1	3.5
引張試験の際の破壊の箇所	C/CS	A

表3中、各項目は以下のとおりである。

1) アニオン界面活性剤<sup>11)</sup>・・・ノニルフェノールエトキシレート（エチレンオキシド6モル付加）硫酸アンモニウム塩

2) 引張試験の際の破壊の箇所中、Cは凝集破壊のことを意味し、接着剤層の中央部で破壊したことを意味して

いる。従って、C/CSは、接着剤層の中央部で破壊した箇所と、被着面の界面近傍における接着剤層で破壊した箇所とが混在していることを意味している。また、Aの意味は、前記のとおりである。

【0044】

【表4】

		実施例12	比較例10
A 剤	エポキシ樹脂	60	
	重質炭酸カルシウム	100	
	表面処理炭酸カルシウム	40	
	エポキシシランカップリング剤	1	
	觸媒	2	
B 剤	変成シリコン樹脂4	100	
	表面処理炭酸カルシウム	90	
	エポキシ樹脂用硬化剤	5	
	アミノシランカップリング剤	3	
	ビニルシランカップリング剤	5	
アニオン系界面活性剤 <sup>1)</sup>		5	
湿潤被着面への塗布性 (なじみ)		○	×
湿潤被着面に対する接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )		10.3	4.4
引張試験の際の破壊の箇所		C/CS	A

表4中、各項目は以下のとおりである。なお、表4の「引張試験の際の破壊の箇所」中、Aの意味は、表1の箇所で説明したとおりである。

1) アニオン界面活性剤<sup>1)</sup>・・・ノニルフェノールエ

トキシレート(エチレンオキシド6モル付加)硫酸アンモニウム塩

【0045】

【表5】

	実施例			
	13	14	15	16
変成シリコン樹脂1		50		
変成シリコン樹脂2		50		
エポキシ樹脂		35		
表面処理炭酸カルシウム		50		
ケチミン		10		
ビニルシランカップリング剤		5		
エポキシシランカップリング剤		2		
触媒		2		
アニオン系界面活性剤 <sup>1)</sup>		5		
普通ポルトランドセメント	100	300	500	
無水石膏				200
湿潤被着面への塗布性 (なじみ)	○	○	○	○
湿潤被着面に対する接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.8	10.3	13.6	8.5
引張試験の際の破壊の箇所	C	C	C	C

表5中、各項目は以下のとおりである。なお、表5の「引張試験の際の破壊の箇所」中、Cの意味は、表3の箇所で説明したとおりである。

1) アニオン界面活性剤<sup>1)</sup>・・・ノニルフェノールエトキシレート(エチレンオキシド6モル付加)硫酸アンモニウム塩

【0046】実施例1～16及び比較例1～10を対比すれば明らかとなり、実施例に係る接着剤組成物は、比較例に係る接着剤組成物に比べて、湿潤被着面への塗布性に優れ、湿潤被着面に対する接着強さが向上してい

ることが分かる。

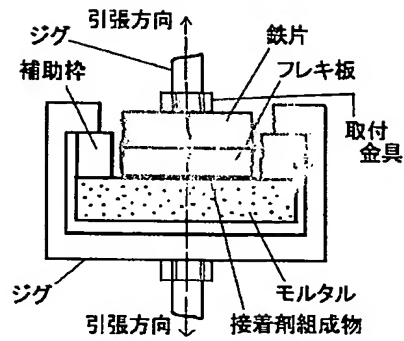
【0047】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明に係る接着剤組成物を用いれば、湿潤被着面への塗布性に優れ、且つ、湿潤被着面に対する接着強さが高くなり、湿潤面への接着性が格段に向上するという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】引張試験を行う際、モルタルとフレキシ板とを接着させた状態を示した側面図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 北沢 英宏

埼玉県浦和市西堀5丁目3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

(72)発明者 伊藤 秀治

大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7-9 コニシ株式会社大阪研究所内

Fターム(参考) 4J040 EE012 EK031 FA012 FA282

HA256 HA336 HD16 KA38

MA06